

2005 PTO 14 JAN 2005

10/521179

PCT/JP03/09526

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 7月31日

REC'D 12 SEP 2003

出願番号  
Application Number: 特願2002-222343

WFO BPT

[ST. 10/C]: [JP2002-222343]

出願人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

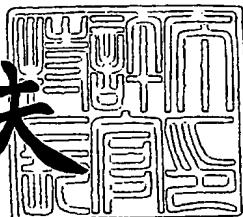
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月28日

特許長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P0001437  
【提出日】 平成14年 7月31日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内  
【氏名】 長谷川 裕吾  
【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内  
【氏名】 村上 司  
【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内  
【氏名】 浅見 啓一  
【特許出願人】  
【識別番号】 000005887  
【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2番 5号  
【氏名又は名称】 三井化学株式会社  
【代表者】 中西 宏幸  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005278  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 热可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホモポリマーとしたときのガラス転移温度計算値が110℃以上であり、かつ、モノマーの溶解度パラメータ値が10.5以上であるビニル性单量体(a)5～60重量%と、(a)以外のビニル单量体95～40重量%の共重合体であって、該共重合体のガラス転移温度計算値が50～150℃であり、該共重合体の溶解度パラメータ計算値が10.0以上であり、かつ、該共重合体の重量平均分子量( $M_w$ )が2万～20万である共重合樹脂(A)と、25℃における水に対する溶解度が10重量%以上親水性溶剤と25℃における水に対する溶解度が10重量%未満の疎水性溶剤をそれぞれ含有する溶剤(B)からなる熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物。

【請求項 2】 前記ビニル性单量体(b)が疎水性を有するビニル性单量体を少なくとも1種以上含有することを特徴とする請求項1記載の熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物。

【請求項 3】 前記ビニル性单量体(a)がメタクリル酸及びメタクリルアミドを必須成分とすることを特徴とする請求項1又は2記載の熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物。

【請求項 4】 メタクリル酸が樹脂固形分に対して4重量%以上でメタクリルアミドが樹脂固形分に対して1重量%以上含有されることを特徴とする請求項3記載の熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物。

【請求項 5】 溶剤(B)の前記親水性溶剤が水に無限に相溶する溶剤の内1種以上が選択され溶剤(B)に10重量%以上含有され、溶剤(B)の前記疎水性溶剤がケトン系溶剤の内1種以上が選択され溶剤(B)に10重量%以上含有されることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物を用いる傾斜構造を有する乾燥塗膜。

【請求項 7】 請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性低温乾燥型塗料

用樹脂組成物を用いる傾斜構造を有する乾燥塗膜の製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明の熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物は、車両、自動車部品、家電、機器他等の金属・プラスチック素材に対して塗装・乾燥された塗膜が、外観、耐溶剤性、密着性が良好であり、高硬度で耐摩耗性に優れた塗料用樹脂組成物に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術及びその課題】

車両、自動車部品、家電、機器他等の金属・プラスチック素材の傷つきや摩耗を防ぐため、それらの素材に塗膜を被覆、形成させ傷つきや摩耗に対する耐久性を向上させる方法が提案されている。

#### 【0003】

こういった素材の傷つきや摩耗防止を目的とした塗膜形成方法としては架橋型と非架橋型である熱可塑性樹脂に分類できるが、多くは摩耗性能面から前者の架橋型である。架橋型としてはUV、EB照射によるもの（特開平10-17689）や熱エネルギー（特開平11-181334）によるもの、又、室温でのイソシアネートとの反応（特開平-11-181334、2000-144049）により樹脂や硬化剤と架橋する方法が提案されている。

#### 【0004】

しかしこれらは新たなUV、EB設備が必要となったり、架橋反応のために多くの熱エネルギーが必要であったり、乾燥時間に室温数時間が必要であることが多い。又、架橋塗膜であるために廃棄の際の処理問題や、リサイクル等が困難である。

#### 【0005】

こういった架橋型の問題点や、塗膜形成のための乾燥条件として素材に対応させるため低温乾燥型で非架橋の熱可塑性樹脂による塗膜が望まれ提案されているが十分な摩耗性などの性能が発現できていない（特開平7-156567）。

## 【0006】

傷つきや耐摩耗性に関しては、古くから各分野で数多くの研究がなされているが、各分野の必要とされる耐久性レベルや素材の違いなどから十分な摩耗性の解明は明らかではない。しかしながら数々の研究から素材の摩耗のされ方についての分類はかなり解明されている。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者はその中でアプレッシブ摩耗に着目し、塗膜の耐摩耗性について硬さと韌性の向上に注力し、非架橋型の熱可塑性樹脂として鋭意検討した結果、特定の硬質成分（a）を含有し他のビニル性单量体と共に重合された共重合樹脂（A）と親水・疎水溶剤それぞれを用いた溶剤（B）からなる熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物により外観、耐溶剤性、密着性が良好であり、高硬度で耐摩耗性に優れた塗膜が得られることを見いだし本発明に到達した。

## 【0008】

即ち本発明は、以下の構成からなる。

[1] ホモポリマーとしたときのガラス転移温度計算値が110℃以上であり、かつ、モノマーの溶解度パラメータ値が10.5以上であるビニル性单量体（a）5～60重量%と、（a）以外のビニル单量体95～40重量%の共重合体であって、該共重合体のガラス転移温度計算値が50～150℃であり、該共重合体の溶解度パラメータ計算値が10.0以上であり、かつ、該共重合体の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が2万～20万である共重合樹脂（A）と、25℃における水に対する溶解度が10重量%以上の親水性溶剤と25℃における水に対する溶解度が10重量%未満の疎水性溶剤をそれぞれ含有する溶剤（B）からなる熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物。

[2] 前記ビニル性单量体（b）が疎水性を有するビニル性单量体を少なくとも1種以上含有することを特徴とする[1]記載の熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物。

[3] 前記ビニル性单量体（a）がメタクリル酸及びメタクリルアミドを必須成分とすることを特徴とする[1]又は[2]記載の熱可塑性低温乾燥型塗料用

樹脂組成物。

[4] メタクリル酸が樹脂固形分に対して4重量%以上でメタクリルアミドが樹脂固形分に対して1重量%以上含有されることを特徴とする[3]記載の熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物。

[5] 溶剤(B)の前記親水性溶剤が水に無限に相溶する溶剤の内1種以上が選択され溶剤(B)に10重量%以上含有され、溶剤(B)の前記疎水性溶剤がケトン系溶剤の内1種以上が選択され溶剤(B)に10重量%以上含有されることを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物。

### 【0009】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において共重合樹脂(A)とは、ホモポリマーとしたときのガラス転移温度計算値が110℃以上「以下ガラス転移温度を( $T_g$ )と記す」であり、モノマーの溶解度パラメータ値が10.5以上であるビニル性単量体(a)を5～60重量%、好ましくは15～50重量%含有し、(a)以外の(a)と共重合可能なビニル性単量体(b)と共に重合されるが、共重合樹脂(A)の設計時の $T_g$ は50～150℃で、好ましくは、80～120℃の範囲である。50℃未満では塗膜形成後の硬度、耐摩耗性が不十分となり、150℃を超えると硬く脆くなり硬度摩耗性が不十分となる。

### 【0010】

又、共重合樹脂(A)の設計時SP値は10.0以上で好ましくは10.5以上に設計される。10.0未満では、塗膜凝集力が不足し結果、硬度、摩耗性が不十分となる。

### 【0011】

さらに共重合樹脂(A)の重量平均分子量は2万から20万であるが2万未満では、塗膜として脆くなり硬度、耐摩耗性が不足し20万を超えると塗膜形成が不十分となり艶がひけたり濁りと言った外観が不良となる。

**【0012】**

本発明の共重合樹脂（A）中に含有される高Tg、ホモポリマーとしたときのガラス転移温度計算値が110℃以上であり、かつ、モノマーの溶解度パラメータ値が10.5以上であるビニル性单量体（a）は5～60重量%好ましくは15～50重量%含有されるが、5重量%未満では塗膜の硬さと凝集力が低下し、硬度、耐摩耗性、耐溶剤性が不十分となり、60重量%を超えると硬く脆くなり応力等の緩和ができず、硬度、耐摩耗性が不十分となる。

**【0013】**

ビニル性单量体（a）が、親水性を有するメタクリル酸及びメタクリルアミドを必須成分としているが共重合樹脂（A）中の含有量としてはメタクリル酸が4重量%以上好ましくは10重量%以上含有され、メタクリルアミドが1重量%以上好ましくは2重量%以上含有される。

**【0014】**

ここで、ビニル性单量体（a）の高Tg、高SP値とは、高Tgで言えば例えば（メタ）アクリル酸エステル系ではメタクリル酸メチルを超えるホモポリマーTgを有するビニル性单量体であって、又、高SP値で言えば例えば水溶性を有するビニル性单量体である。

**【0015】**

（a）と共に重合可能なビニル性单量体（b）としては、疎水性を有するビニル性单量体を少なくとも1種以上含有するが、疎水性を有するビニル性单量体とは、例えば水への溶解性が10重量%未満のビニル性单量体であり、塗膜形成後に塗膜の傾斜構造化の疎水成分としてなる構成成分であって、又、プラスチック素材等の低極性素材に対する密着性を有する事が可能となる成分である。

**【0016】**

本発明の共重合樹脂（A）を溶解、分散させるために用いる溶剤（B）は親水性と疎水性溶剤をそれぞれ含有するが、溶剤（B）中の親水溶剤とは、水に対する溶解性が無限となる溶剤のうち1種以上が選択され、溶剤（B）中に10重量%以上好ましくは30重量%以上含有され、ここで10重量%未満では樹脂（A）の溶解性が著しく減少し沈降物が生じやすく外観が不十分となる。疎水性溶剤

としては、例えば水に対しての溶解性が10重量%未満といった水溶解性の低い溶剤であり少なくともケトン系の溶剤のうち1種以上が選択され溶剤（B）中に10重量%以上好ましくは30重量%以上含有され、ここで溶剤（B）中の含有量が10重量%未満では〔6〕に記載した共重合樹脂（A）中の（a）と（b）成分からなる親水、疎水成分が塗膜形成時において傾斜構造化する事が困難となる。

### 【0017】

溶剤（B）に用いる事ができる親水、疎水溶剤として、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等のアルキルベンゼン系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、アセト酢酸メチル、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート等の酢酸エステル系溶剤、ジオキサン、エチレングリコールモノメチル、エチレングリコールモノエチル、エチレングリコールモノ<sub>n</sub>プロピル、エチレングリコールモノイソプロピル、プロピレングリコールモノメチル等のエーテル系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤があげられ、親水性溶剤と疎水性溶剤とを、それぞれ1種以上を用いることができる。

### 【0018】

本発明の〔1〕に記載した共重合樹脂（A）の設計時に用いるT<sub>g</sub>は、公知の方法フォックス（Fox）の式により求めることができる。フォックスの式とは、共重合体を形成する個々の単量体について、その単量体の単独重合体のT<sub>g</sub>に基づいて、共重合体のT<sub>g</sub>を算出するためのものであり、その詳細は、ブルテン・オブ・ザ・アメリカン・フィジカル・ソサエティー、シリーズ2（Bulletin of the American Physical Society, Series 2）1巻・3号・123項（1956年）に記載されている。フォックスの式による共重合体のT<sub>g</sub>を算出するための基礎となる各種ビニル性単量体についてのT<sub>g</sub>は、例えば、新高分子文庫・第7巻・塗料用合成樹脂入門（北岡協三著、高分子刊行会、京都、1974年）168～169項の表10-2（塗料用アクリル樹脂の主な原料単量体）に記載されている数値を用いることがで

きる。

【0019】

また、ここで用いられているSP値は、公知の方法 (R. F. Fedors, polym. Eng. Sci., 14, (2), 147~154頁 (1974年) に記載) により求めることができる。すなわち式(1) [式1] により (A)、(B) 成分中の各単量体等のSP値 ( $\delta_j$ ) を、更に式(2) [式2] により樹脂のSP値 ( $\delta_p$ ) を計算する。この際に必要な  $\Delta e_i$  と  $\Delta v_i$  は、上記の文献中に表示されている。

【0020】

【式1】

$$\delta_j = (\Delta E / V)^{1/2} = \frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i}^{1/2} \quad (式1)$$

【0021】

ここで  $\delta_j$  ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )  $^{1/2}$  : 単量体 (j) のSP値  $\Delta E$  ( $\text{cal}/\text{mol}$ ) : 単量体 (j) の凝集エネルギー密度  $V$  ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) : 単量体 (j) のモル体積  $\Delta e_i$  ( $\text{cal}/\text{mol}$ ) : 原子又は原子団の (i) の蒸発エネルギー  $\Delta v_i$  ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) : 原子又は原子団の (i) のモル体積

【0022】

【式2】

$$\delta_p = \sum_j X_j \delta_j \quad (式2)$$

【0023】

ここで  $\delta_p (c a l/cm^3)^{1/2}$  : 単量体 (j) からなる樹脂の SP 値  $\delta_j$   
 $(c a l/cm^3)^{1/2}$  : 単量体 (j) の SP 値  $X_j$  : 単量体 (j) のモル分  
 率

#### 【0024】

本発明の共重合樹脂 (A) は溶剤 (B) の少なくとも 1 種以上の存在下で、特定の高  $T_g$  と高 SP 値を有するビニル性単量体 (a) 及び (a) と共重合可能なビニル性単量体 (b) とを開始剤により共重合して製造する事ができるが、本発明の前記 (a) 及び (b) 用いられるビニル系単量体としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、i-ブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、等の (メタ) アクリル酸エステル又は、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロニトリル、等の窒素含有ビニル性単量体が挙げられ、官能基含有ビニル性単量体としては、ヒドロキシル基含有ビニル性単量体の 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ポリカブロラクトンとヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの付加物 (プラクセル F シリーズ: 商品名、ダイセル化学工業社製) ポリエチレングリコールとメタクリル酸との付加物 (ブレンマー P E シリーズ: 商品名、日本油脂社製)、ポリプロピレングリコールとメタクリル酸との付加物 (ブレンマー P P シリーズ: 商品名、日本油脂社製) 等のヒドロキシ基含有ビニル性単量体、又、カルボキシル基含有ビニル性単量体としては (メタ) アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸及びそれらのモノエステル化物、又、グリシジル基含有ビニル性単量体としてはグリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジル (メタ) アクリレート等があり、(メタ) アクリル酸エステル単量体以外で、スチレン、 $\alpha$

一メチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン、プロピレン、等が挙げられ、これらのビニル性单量体を1種以上用いて共重合される。

### 【0025】

本発明の共重合樹脂（A）の重合に際し用いる重合開始剤としては以下の様な開始剤を用いることができる。例えば有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等が挙げられ、アゾ系としては、N, N-アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタ酸)等が挙げられ、又、必要に応じて連鎖移動剤として、ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等を用いることができる。

### 【0026】

本発明の共重合樹脂（A）は溶剤（B）のうち親水性溶剤の存在下に（a）及び（b）のビニル性单量体を共重合させて得られるが、樹脂溶解性の観点から好ましくは溶剤（B）のうちアルコール系、エチレングリコール系、プロピレングリコール系溶剤が好適に用いることができる。

### 【0027】

ここで共重合樹脂（A）の重量平均分子量は、ポリスチレンを標準としたゲル・パーミエーションクロマトグラフィー（G P C）により求められる。

### 【0028】

さらに使用するビニル性单量体は特に限定されるものではなく、前記（A）に用いるビニル性单量体例として記載したものが選択的に用いることができる。共重合に必要な開始剤としては、前記（A）に用いる開始剤例として記載した中で有機過酸化物又はアゾ系が好適に用いることができる。又、必要に応じ、連鎖移動剤を使用するがこれも前記（A）に用いる連鎖移動剤例として記載したものが使用できる。

### 【0029】

本発明の共重合樹脂（A）と溶剤（B）熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物

は塗膜形成に際し、さらに塗装機器や塗装方法に準じた塗料固形分と粘度等に調整して塗料化されてもよい。

#### 【0030】

この時調整に用いる溶剤として、前記溶剤（B）に用いる溶剤のうち1種以上を用いて調整されるが、その溶剤（B）と調整に用いた溶剤を合計した場合においても、本発明の〔5〕に記載の溶剤（B）中の含有量として水溶性溶剤が10重量%以上好ましくは30重量%以上含有させる事が必要である。

#### 【0031】

本発明の塗料用樹脂組成物には、さらに必要に応じて顔料類、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、微粒子等の添加剤をすることができる、得られた塗料組成物は、上塗り、中塗り塗料として使用できるだけでなく、クリヤー塗料、着色塗料としても使用できる。

#### 【0032】

本発明の熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物は、基材等に各方法により塗装され室温から110℃で20秒程度の加熱乾燥により塗膜を形成する事ができる。また基材としては、例えば鉄、アルミ、亜鉛、ステンレス及びこれらに表面処理をされたもの等の金属素材、塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート及びこれらに表面処理をされたもの等のプラスチック素材等があげられる。又、これらの基材に必要に応じてプライマー、中塗り、上塗り塗料を塗装された基材も使用することができる。

#### 【0033】

本発明の熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物の塗装方法は、例えばスプレー、刷毛、ローラー、浸漬、バーコーター等の公知の塗装方法で行うことができ、塗布量は、通常1～50μm好ましくは1～20μm更に好ましくは1～10μmの範囲が好ましい。

#### 【0034】

##### 【実施例】

以下、本発明を更に具体的に説明するために製造例、実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、例中の

%とは重量%を、部とは重量部を表わす。

### 【0035】

#### 製造実施例 (A) - 1 ~ 4

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流コンデンサーを備えた4ツ口フラスコにインプロピルアルコール（他表1に記載の溶剤）100部（もしくは150部、表1に記載）仕込み、窒素ページを行ないながら80℃まで昇温した。次に昇温後ただちに表-1に記載したビニル性单量体100部及び重合開始剤を定量ポンプにて5時間かけて連続滴下し、その後80℃にて重合開始剤を更に加え3時間保ち、表-1に示す組成、設計時Tg、設計時SP値、MW等を有する共重合樹脂（A）を得た。又、その製造例を表-1中に記載した。

### 【0036】

#### 製造比較例 (A) - 5 ~ 7

また、同様な方法で（A）の製造例に比較させるため、組成変更等をして製造した比較製造例を併せて表-1に記載した。

### 【0037】

#### 【表1】

表-1 製造実施例

		実施例-1~4				比較例-5~7		
		-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7
共重合樹脂 (A)	ビニル性单量体 (b)	ST				20	65.6	
		MMA	50.2	51.7	40	51.7	65.1	80.8
		EA		2.5		2.5	14.9	
		nBA					20	12.2
		nBMA	35.8	20		20		
		iBMA			2.7			
		2EHA					8.4	
	ビニル性单量体 (a)	MAC	10	20	25	20	2	6
		MAm	4	6	8	6	4	1
		TOTAL	100	100	100	100	100	100
		設計時Tg(℃)	80	100	120	100	80	40
		設計時SP値	10.75	11.2	10.91	11.2	10.84	9.86
								11.11
溶剤(B)	親水溶剤	IPA	75	100		75	100	100
		PM			100	150		
	疎水溶剤	TOL	25			25		
		MEK	50	50	50	50	50	50
		固体分(%)	40	40	40	40	40	40
		Mw	41000	66000	82000	58000	47000	45000
								15000

## 【0038】

略号の意味は、以下の通りである（以下同様）。S T；スチレン、MMA；メチルメタアクリレート、E A；エチルアクリレート、B A；ブチルアクリレート、n BMA；n ブチルメタクリレート、i BMA；イソブチルメタクリレート、2 E HA；2 エチルヘキシルアクリレート、M A m；メタアクリルアミド、M A c；メタアクリル酸、I P A；イソプロパノール、P M；プロピレングリコールモノメチルエーテル、T O L；トルエン、M E K；メチルエチルケトン

## 【0039】

上記実施例の製造例から得られた塗料組成物にM E Kを用いて固形分20%に希釈調整し、又、更に製造例の実施例4で溶剤（B）による塗膜傾斜構造化の確認としてI P A、酢酸エチル、トルエンを用い各塗料組成物を得たものを表-2に記載した。

## 【0040】

## 【表2】

表-2 塗料化組成物例：1～10（実施例1～4、比較例5～10）

塗料化組成物例	実施例1～7							比較例8～10		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
共重合樹脂(A)製造例	1	2	3	4	4	4	4	5	6	7
塗料化用 希釈・調整溶剤(B) (固形分20%希釈)	M E K	M E K	M E K	M E K	I P A	酢酸 エチル	トルエン	M E K	M E K	M E K

## 【0041】

前記で希釈調整された各塗料組成物をポリ塩化ビニルのシート状（厚さ1mm×タテ・ヨコ100mm）の基材にバーコーターにて、乾燥膜厚で2～3  $\mu$ mとなるように塗装し、熱風乾燥機にて雰囲気110℃で20秒程度乾燥し各試験片を作成した。

## 【0042】

得られた試験片を下記の各項目について観察、及び評価を行い結果を表-3に

示す。

(塗膜状態)

(1) 外観 ①透明性；作成された試験片塗膜を目視観察し、下記の方法により評価した。

○透明

△ 若干曇り

× 不透明（白濁）

②ワレ・クラック性；作成された試験片塗膜を顕微鏡観察し、下記の方法により評価した。

○ ワレ・クラックなし

△ わずかなワレ・クラック

× ワレ・クラックあり

(2) 硬度；作成された試験片塗膜を鉛筆硬度（JIS K 5400）に準じてひっかき試験を行い、観察評価した。

(3) 密着性（基盤目付着性）；作成された試験片塗膜を基盤目法（K 5400-8-5）に順次密着試験を行い観察し、下記の方法により評価した。

残ったマス目の数／カット時のマス目の数

(4) 耐溶剤性；作成された試験片塗膜に、各溶剤（アセトン／トルエン）に浸したガーゼを用いラビング50回（往復）目視観察し、下記の方法により評価した。

○ 痕跡なし

△ 若干痕跡あり

× 明らかな痕跡もしくは傷付き

(5) 塗膜接触角測定；作成された試験片塗膜と水との接触角を接触角計にて測定（n=5）し平均値を記載した。

(塗膜物性)

(6) 耐摩耗性；作成された試験片塗膜をテーパー摩耗試験法（JIS K 5600-5-9）の摩耗輪法（CS10F, 荷重500g）にて、200回転の摩耗試験を行い、下記方法により観察し評価を行った。

- 基材に達しない摩耗状態で、傷つきが少ない
- 基材に達しない摩耗状態で、傷つきが多い
- △ わずかに基材に達する摩耗状態

(7) 塗膜Tg；試験片作成に用いた塗料化品を下記測定機器に応じた条件で乾燥し、測定値を記載した。

- ①剛体振り子型粘弾性測定装置： (DDV-OPA III；エーアンドデー社製)
- ②DSC（示差走査型熱量計）： (DSC-60A；島津社製)

【0043】

【表3】

表-3 塗料組成物から得られた試験片

表-2の塗料組成物 から得た試験片		実施例1~7							比較例8~10		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
試験項目											
外観	透明性	○	○	○	○	○	○	△	○	△	○
	ワレ・クラック	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
硬度	鉛筆硬度	2H	3H	4H-	3H	3H	3H	3H	F	B	H
密着性	基盤目密着	95/100	95/100	100/100	100/100	95/100	100/100	100/100	60/100	80/100	90/100
耐溶剤性	アセトン	△	○	○	○	○	○	○	×	×	△
	トルエン	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△
接触角	(∠:H <sub>2</sub> O)	76	80	81	82	74	79	77	83	80	80
耐摩耗性	テーパー摩耗 (CS10,200回 500g)	○	○	◎	◎	○	○	△	×	×	×
塗膜T <sub>g</sub> (°C)	DDV-OPA III	170	205	210	195	210	220	205	85	50	115
	DSC	135	150	165	145	145	145	145	85	45	120

【0044】

以上、表-2に記載した結果によれば、実施例においては、塗膜外観を始め塗膜状態のワレ・クラックが無く、耐溶剤性及び密着性も良好な塗膜が得られ、かつ物性としても、鉛筆硬度や塗膜T<sub>g</sub>からもわかるように高い硬度を有し、耐摩耗性でも優れた性能を示している。一方、比較例においては、塗膜状態の透明性、クラックが不十分で、硬度、耐溶剤性、耐摩耗性においては非常に悪く、実施例との比較では明確に劣っている。

【0045】

**【発明の効果】**

本発明によれば高Tg高SP値を有するビニル性单量体(a)と(a)と共に重合可能なビニル性单量体(b)から共重合されてなる共重合樹脂(A)と溶剤(B)により形成された塗膜のTgが、設計時Tgよりも大幅に高くなり、かつ塗膜を傾斜構造化する事が可能となり、その結果、外観・耐溶剤性・密着性が良好で、硬度・耐摩耗性に優れた塗膜が得られる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】熱可塑性低温乾燥型塗膜においても外観、耐溶剤性、密着性が良好であり、高硬度で耐摩耗性に優れた塗料用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】特定の高ガラス転移温度 ( $T_g$ ) と高SP値のビニル性单量体 (a) を樹脂固形分100重量%に対し5~60重量%含有し、(a) と共に重合可能なビニル性单量体 (b) 95~40重量%と共に重合され、設計時のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が50~150°Cで、設計時SP値が10.0以上であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が2万~20万を有する共重合樹脂 (A) と、(A) を溶解・分散させるために用いる親水性と疎水性溶剤をそれぞれ含有する溶剤 (B) から構成される熱可塑性低温乾燥型塗料用樹脂組成物を用いる。

【選択図】なし

特願2002-222343

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
氏 名 三井化学株式会社